



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110272677 A

(43)申请公布日 2019.09.24

(21)申请号 201910646331.5

(22)申请日 2019.07.17

(71)申请人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

(72)发明人 陈运法 王好盛 张婧坤 薛杨
张冬海

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

C09D 163/00(2006.01)

C09D 167/00(2006.01)

C09D 5/03(2006.01)

C09D 7/65(2018.01)

权利要求书3页 说明书12页

(54)发明名称

一种热转印粉末涂料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供一种热转印粉末涂料及其制备方法和应用,所述热转印粉末涂料包括如下成分:环氧树脂51~90重量份、羧基聚酯树脂40~60重量份、微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物0.5~5重量份、表面张力调节剂0.1~5重量份以及纳米填料0.5~5重量份。所述热转印粉末涂料通过将各组分分散、混合、挤出,然后压片并粉碎的方法制备得到。本发明提供的热转印粉末涂料能够在低温下快速固化,可用于木材、玻璃、纸张以及塑料等热敏性基材表面的涂装,固化后涂膜的交联密度高、硬度高,具有优异的耐溶剂性和基材附着力,其表面粗糙度和表面张力适于进行快速、清晰的低温热转印,染料渗透度深。

1. 一种热转印粉末涂料,其特征在于,所述热转印粉末涂料包括如下成分:

环氧树脂	51~90 重量份
羧基聚酯树脂	40~60 重量份
微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物	0.5~5 重量份
表面张力调节剂	0.1~5 重量份
纳米填料	0.5~5 重量份。

2. 根据权利要求1所述的热转印粉末涂料,其特征在于,所述环氧树脂包括如下成分:

双酚型环氧树脂	40~60重量份
酚醛环氧树脂	10~20重量份
脂肪族环氧树脂	1~10重量份;

优选地,所述双酚型环氧树脂选自双酚A型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂或四溴化双酚A型环氧树脂中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述酚醛环氧树脂为线性酚醛环氧树脂。

3. 根据权利要求1或2所述的热转印粉末涂料,其特征在于,所述羧基聚酯树脂的酸值为60~80mg KOH/g;

优选地,所述表面张力调节剂为聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯;

优选地,所述聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯的数均分子量为8000~12000g/mol;

优选地,所述聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯通过化学聚合的方法得到;

优选地,所述化学聚合的方法为:聚乙二醇和丙烯酸进行酯化反应,生成丙烯酸聚乙二醇酯;所述丙烯酸聚乙二醇酯和丙烯酸正丁酯进行共聚反应,得到所述聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯;

优选地,所述聚乙二醇和丙烯酸的摩尔比为1:(0.9~1.1);

优选地,所述酯化反应在催化剂存在下进行;

优选地,所述催化剂为对甲苯磺酸;

优选地,所述酯化反应的温度为80~120℃;

优选地,所述酯化反应的时间为2~4h;

优选地,所述聚乙二醇的数均分子量为1500~5000g/mol;

优选地,所述丙烯酸聚乙二醇酯和丙烯酸正丁酯的摩尔比为1:(1~1.2);

优选地,所述共聚反应的引发剂为过氧化苯甲酰;

优选地,所述共聚反应的温度为85~140℃;

优选地,所述共聚反应的时间为6~9h。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的热转印粉末涂料,其特征在于,所述微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物包括聚四氟乙烯颗粒A和聚四氟乙烯颗粒B;

优选地,所述聚四氟乙烯颗粒A的粒径为1~10 μ m,进一步优选为1~5 μ m;

优选地,所述聚四氟乙烯颗粒B的粒径为50~300nm,进一步优选为100~200nm;

优选地,所述聚四氟乙烯颗粒A和聚四氟乙烯颗粒B的质量比为(2~5):1。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的热转印粉末涂料,其特征在于,所述纳米填料为笼型聚倍半硅氧烷;

优选地,所述笼型聚倍半硅氧烷为八环氧基笼型聚倍半硅氧烷。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的热转印粉末涂料,其特征在于,所述热转印粉末涂料还包括0.1~10重量份异氰酸酯类固化剂;

优选地,所述异氰酸酯类固化剂为内封闭型多异氰酸酯;

优选地,所述热转印粉末涂料还包括0.5~2重量份固化促进剂;

优选地,所述固化促进剂选自咪唑、咪唑衍生物、叔胺盐或季铵盐中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述热转印粉末涂料还包括5~30重量份颜填料;

优选地,所述颜填料为颜料和/或填料;

优选地,所述颜料选自钛白粉、氧化铁红、群青、铁黄,酞青蓝或酞青绿中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述填料选自硫酸钡、蜡粉、硅微粉或云母粉中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述热转印粉末涂料还包括0.1~0.5重量份脱气剂;

优选地,所述脱气剂为安息香;

优选地,所述热转印粉末涂料还包括0.2~2重量份润湿分散剂;

优选地,所述热转印粉末涂料的粒径为20~80 μm 。

7. 根据权利要求1~6任一项所述的热转印粉末涂料,其特征在于,所述热转印粉末涂料包括如下成分:

双酚型环氧树脂	40~60 重量份
酚醛环氧树脂	10~20 重量份
脂肪族环氧树脂	1~10 重量份
羧基聚酯树脂	40~60 重量份
微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物	0.5~5 重量份
表面张力调节剂	0.1~5 重量份
纳米填料	0.5~5 重量份

异氰酸酯类固化剂	0.1~10 重量份
固化促进剂	0.5~2 重量份
颜填料	5~30 重量份
脱气剂	0.1~0.5 重量份
润湿分散剂	0.2~2 重量份。

8. 一种如权利要求1~7任一项所述的热转印粉末涂料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

将各组分混合、破碎,挤出,然后压片并粉碎,得到所述粉末涂料组合物。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述挤出通过挤出机进行;

优选地,所述挤出的温度为80~110℃;

优选地,所述粉碎为粉碎至粒径为20~80 μm 。

10. 一种如权利要求1~7任一项所述的热转印粉末涂料在热敏性基材涂装中的应用。

一种热转印粉末涂料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种热转印粉末涂料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 热转印技术是通过加热的方式,将原先印制于纸张或薄膜上的图文转印到承印物表面上,得到清晰美观的图案,达到标识或装饰的效果,最早主要应用于织物转移印花的生产中。随着材料科学的飞速发展,热转印技术的应用范围逐渐拓宽,将热转印技术与涂料相结合应用于建筑装饰、室内装修等领域,是一种适应人们需求和环保要求的新趋势。

[0003] 粉末涂料是一种能够100%成膜、无溶剂污染的环保型涂料,具有能耗低、可回收的特点。粉末涂料热转印技术是将高精度纸上的转印油墨在固定温度下热升华渗入到已经固化的涂层内部,使基材具有特定图案或纹理效果的一种特殊工艺。热转印技术可以改变粉末涂料的涂层外观,实现仿木纹、大理石纹或其它图案的装饰效果,已在户外建筑、室内装修、交通和家电领域得到使用与推广。为了更好地发挥粉末涂料和热转印技术的结合优势,开发一种高耐性、高机械强度的热转印粉末涂料具有重要的意义。

[0004] CN108822703A公开了一种用于热转印金属基材表面处理的粉末涂料及其制备方法,所述粉末涂料中包括聚酯树脂52~60重量份、助剂5.3~7.7重量份、颜料5~10重量份和填料20~32重量份,所述助剂为4.5~5.3重量份固化剂、0.8~1重量份流平剂、0.3~0.8重量份转印剂和脱气剂的组合物,其中固化剂为异氰尿酸三缩水甘油酯,流平剂为丙烯酸酯共聚物,转印剂为聚四氟蜡。所述粉末涂料能够在210℃固化,形成涂膜硬度高,在170℃烘烤15min实现转印,且转印过程中转印纸易于分离,提高了热转印工艺的施工速度和成品效果,克服了现有技术中撕纸工序出现撕纸困难等问题。

[0005] CN104356916A公开了一种铝型材用高光泽聚氨酯热转印粉末涂料及其制备方法,所述粉末涂料的配方中包括38~44%端羟基饱和聚酯树脂A、10~16%端羟基饱和聚酯树脂B、10~20%异氰酸酯固化剂、5~35%沉淀硫酸钡、0~30%二氧化钛和0.3~0.5%催化剂,其中端羟基饱和聚酯树脂A的羟值为30~50mg KOH/g,端羟基饱和聚酯树脂B的羟值为80~120mg KOH/g;所述粉末涂料具有清晰的转印效果,流平好,适用于建筑型材和其它户外用金属制品的涂装。

[0006] CN107936788A公开了一种用于热转印的粉末涂料,所述粉末涂料的固化温度为160~180℃,固化时间15~25min,热转印温度为180~210℃,热转印时间为1~5min;所述粉末涂料主要由高酸值聚酯粉末涂料和低酸值聚酯粉末涂料以质量比0.8~1.2:1干混而成,成膜后具有优异的消光性能,适用于热转印领域。

[0007] 然而在现有技术中,热转印粉末涂料主要应用于户外装饰中,其基体树脂大多为聚酯树脂,需要在180℃以上的高温烘烤下固化成膜,而且热转印过程也在高温高压条件下才能发生,这种严苛的固化及转印条件极大限制了基材的选择范围。随着热转印粉末涂料的应用领域扩展到室内装修、家具涂装等领域,以木材、玻璃、纸张、塑料为代表的热敏性基

材无法承受热转印粉末涂料现有的高温固化及转印条件,更无法实现涂膜的机械性能及表面性能。

[0008] 基于此,开发一种适用于热敏性基材的可低温固化及转印的热转印粉末涂料,是本领域的研究重点。

发明内容

[0009] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种热转印粉末涂料及其制备方法和应用,所述热转印粉末涂料以环氧树脂为基体树脂,搭配羧基聚酯树脂和纳米填料实现涂膜的快速低温固化和高交联密度,并通过表面张力调节剂和微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物的相互协同增加了热转印过程中的染料渗透深度和转印效果。

[0010] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0011] 第一方面,本发明提供一种热转印粉末涂料,所述热转印粉末涂料包括如下成分:

环氧树脂	51~90 重量份
羧基聚酯树脂	40~60 重量份
[0012] 微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物	0.5~5 重量份
表面张力调节剂	0.1~5 重量份
纳米填料	0.5~5 重量份。

[0013] 本发明提供的热转印粉末涂料以环氧树脂作为基体树脂,是因为环氧树脂分子中的环氧基和侧羟基都具有反应活性,能够与多种交联剂反应固化,固化温度低,140~160℃条件下即可固化完全,因此高度适用于在木材、纸张、玻璃、RPVC、POM等热敏性基材上的涂装;环氧树脂的高反应活性赋予了其能够与功能性助剂和填料通过化学键连接的特性,使其固化形成的涂膜兼具机械性能和热转印效果。本发明中羧基聚酯树脂一方面作为环氧树脂的固化剂存在于热转印粉末涂料中,聚酯树脂中的羧基可以和环氧树脂中的侧羟基酯化交联,而且可以促使环氧基开环、发生进一步的交联反应;另一方面,羧基聚酯树脂中含有苯环为主的刚性链,有助于提升涂膜的硬度和冲击性,而且聚酯树脂成膜后丰满度和光泽度好,有效弥补了环氧树脂涂膜在外观上的不足。本发明中纳米填料上的官能团可以与羧基聚酯树脂发生交联反应,进一步提高涂膜的交联密度和稳定性;更为重要的是,纳米填料的尺寸效应导致其对光的反射率极低,对红外光的吸收率高,从而提高了热转印粉末涂料的红外吸收率,使热转印粉末涂料可以实现快速固化。

[0014] 本发明中为了得到热转印效果好的涂膜,创造性地在粉末涂料中引入了表面张力调节剂和微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物。其中,表面张力调节剂优选为聚乙二醇接枝的聚丙烯酸酯类化合物,所述聚乙二醇接枝聚丙烯酸酯类化合物的分子链表面张力相对基体树脂较低,在热转印粉末涂料熔融状态时逐步上升至涂膜表面,接枝的聚乙二醇长分子支链伸展于涂层表面,实现提高涂膜表面张力的效果。所述表面张力调节剂的含量应在本发明限定的范围内,若含量过低,则无法有效提高涂膜的表面张力,若含量过高,则会因过量无法完全交联而游离于涂膜中,进而造成涂膜机械性能及耐化学性的降低。本发明所述微纳

米聚四氟乙烯颗粒组合物与基体环氧树脂构成不相容体系,在涂膜上形成微米/纳米尺度结合的粗糙表面,提高涂膜的表面粗糙度,使其适用于热转印中染料的渗透及转印纸的分离。本发明中表面张力调解剂和微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物相互协同配合,实现了涂膜表面张力的提高和粗糙度的增大,有助于热转印过程中染料的转印及在涂膜内的渗透,使涂膜具有清晰的高分辨率的热转印效果,且转印纸易于分离。

[0015] 本发明中,所述环氧树脂的用量可以为52重量份、54重量份、56重量份、58重量份、60重量份、63重量份、65重量份、67重量份、70重量份、72重量份、75重量份、78重量份、80重量份、82重量份、85重量份、87重量份或89重量份,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0016] 所述羧基聚酯树脂的用量可以为42重量份、44重量份、46重量份、48重量份、50重量份、53重量份、55重量份、57重量份或59重量份,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0017] 所述微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物的用量可以为0.6重量份、0.8重量份、0.9重量份、1重量份、2重量份、3重量份、4重量份或4.5重量份,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0018] 所述表面张力调节剂的用量可以为0.2重量份、0.4重量份、0.6重量份、0.8重量份、1重量份、2重量份、3重量份、4重量份或4.5重量份,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0019] 所述纳米填料的用量可以为0.6重量份、0.7重量份、0.8重量份、0.9重量份、1重量份、2重量份、3重量份、4重量份或4.5重量份,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0020] 优选地,所述环氧树脂包括如下成分:

[0021] 双酚型环氧树脂 40~60重量份

[0022] 酚醛环氧树脂 10~20重量份

[0023] 脂肪族环氧树脂 1~10重量份。

[0024] 优选地,所述双酚型环氧树脂选自双酚A型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂或四溴化双酚A型环氧树脂中的任意一种或至少两种的组合。

[0025] 优选地,所述酚醛环氧树脂为线性酚醛环氧树脂。

[0026] 本发明中的环氧树脂为多种环氧树脂的组合物,其中酚醛环氧树脂的官能度大于2,具有更多的反应活性位点,可以增加所述热转印粉末涂料成膜后的交联密度;脂肪族环氧树脂为粉末涂料中引入了烷基的柔性链段,提高涂膜的柔韧性。上述三种环氧树脂以本发明限定的重量份组合才能得到交联密度高、具有硬度和柔韧性平衡的涂膜;若超出本发明限定的范围,酚醛环氧树脂含量过低,则无法有效提高交联密度,酚醛环氧树脂含量过高,则可能导致涂膜硬脆;脂肪族环氧树脂的含量过低会影响涂膜的柔韧性,过高则导致涂膜硬度不够。

[0027] 本发明所述环氧树脂均可选用市售产品,故不对环氧树脂的分子量和环氧当量进行特殊限定。示例性的,双酚类环氧树脂(例如双酚A型环氧树脂)可选用安徽美佳的E12(604)或巴陵石化的CYD-014等,酚醛环氧树脂可选用瑞士Ciba-Geigy公司的Aralaite ECN

9669或陶氏的DER672U等,脂肪族环氧树脂可选用陶氏的DER732或DER736等。

[0028] 本发明中,所述双酚型环氧树脂的用量可以为42重量份、44重量份、46重量份、48重量份、50重量份、53重量份、55重量份、57重量份或59重量份,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0029] 所述酚醛环氧树脂的用量可以为11重量份、12重量份、13重量份、14重量份、15重量份、16重量份、17重量份、18重量份或19重量份,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0030] 所述脂肪族环氧树脂的用量可以为1重量份、2重量份、3重量份、4重量份、5重量份、6重量份、7重量份、8重量份或9重量份,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0031] 优选地,所述羧基聚酯树脂的酸值为60~80mg KOH/g,例如62mg KOH/g、64mg KOH/g、65mg KOH/g、67mg KOH/g、70mg KOH/g、72mg KOH/g、74mg KOH/g、75mg KOH/g、77mg KOH/g或79mg KOH/g等。

[0032] 优选地,所述表面张力调节剂为聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯。

[0033] 优选地,所述聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯的数均分子量为8000~12000g/mol,例如8200g/mol、8400g/mol、8600g/mol、8800g/mol、9000g/mol、10000g/mol、10200g/mol、10500g/mol、10700g/mol、11000g/mol、11500g/mol或11900g/mol等。

[0034] 优选地,所述聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯通过化学聚合的方法得到。

[0035] 优选地,所述化学聚合的方法为:聚乙二醇和丙烯酸进行酯化反应,生成丙烯酸聚乙二醇酯;所述丙烯酸聚乙二醇酯和丙烯酸正丁酯进行共聚反应,得到所述聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯。

[0036] 优选地,所述聚乙二醇和丙烯酸的摩尔比为1:(0.9~1.1),例如1:0.95、1:1、1:1.05或1:1.08等。

[0037] 优选地,所述酯化反应在催化剂存在下进行。

[0038] 优选地,所述催化剂为对甲苯磺酸。

[0039] 优选地,所述酯化反应的温度为80~120℃,例如85℃、90℃、95℃、98℃、100℃、105℃、110℃、115℃或118℃等。

[0040] 优选地,所述酯化反应的时间为2~4h,例如2.3h、2.5h、2.8h、3h、3.3h、3.5h或3.8h等。

[0041] 优选地,所述聚乙二醇的数均分子量为1500~5000g/mol,例如2000g/mol、2300g/mol、2500g/mol、2800g/mol、3000g/mol、3500g/mol、4000g/mol、4500g/mol或4900g/mol等。

[0042] 优选地,所述丙烯酸聚乙二醇酯和丙烯酸正丁酯的摩尔比为1:(1~1.2),例如1:1.05、1:1、1:1.15或1:1.18等。

[0043] 优选地,所述共聚反应的引发剂为过氧化苯甲酰。

[0044] 优选地,所述共聚反应的温度为85~140℃,例如90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、125℃、130℃或135℃等。

[0045] 优选地,所述共聚反应的时间为6~9h,例如6.3h、6.5h、7h、7.5h、7.8h、8h、8.5h或8.8h等。

[0046] 优选地,所述微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物包括聚四氟乙烯颗粒A和聚四氟乙烯

颗粒B。

[0047] 优选地,所述聚四氟乙烯颗粒A的粒径为1~10 μm ,例如1.5 μm 、2 μm 、3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 或9.5 μm 等,进一步优选为1~5 μm 。

[0048] 优选地,所述聚四氟乙烯颗粒B的粒径为50~300nm,例如55nm、60nm、80nm、100nm、110nm、130nm、150nm、170nm、200nm、230nm、250nm、270nm或290nm等,进一步优选为100~200nm。

[0049] 优选地,所述聚四氟乙烯颗粒A和聚四氟乙烯颗粒B的质量比为(2~5):1,例如2.5:1、3:1、3.5:1、4:1或4.5:1等。

[0050] 本发明所述热转印粉末涂料中选用微米级聚四氟乙烯颗粒A和纳米级聚四氟乙烯颗粒B协同配合的方式实现涂膜表面的粗糙度,若单独使用微米级聚四氟乙烯颗粒或单独使用纳米级聚四氟乙烯颗粒,或二者的混合比例超出本发明限定的范围,均无法得到适合热转印的涂膜表面粗糙度。

[0051] 优选地,所述纳米填料为笼型聚倍半硅氧烷。

[0052] 优选地,所述笼型聚倍半硅氧烷为八环氧基笼型聚倍半硅氧烷。

[0053] 作为本发明的优选技术方案,所述纳米填料为具有无机内核和有机官能团的八环氧基笼型聚倍半硅氧烷,其内核的Si-O骨架可以有效增强热转印粉末涂料成膜后的韧性和强度,其顶角上的环氧基可以与羧基聚酯树脂发生交联反应,一方面使纳米填料稳定存在于涂膜中而不会有析出或转移,另一方面增加了热转印粉末涂料固化后的交联密度,从而使涂膜具有良好的机械性能。

[0054] 优选地,所述热转印粉末涂料还包括0.1~10重量份(例如0.2重量份、0.4重量份、0.6重量份、0.8重量份或0.9重量份等)异氰酸酯类固化剂。

[0055] 本发明中异氰酸酯类固化剂的-NCO官能团可以与环氧树脂、端羧基聚酯树脂中的-OH反应,形成致密稳定的交联网络。

[0056] 优选地,所述异氰酸酯类固化剂为内封闭型多异氰酸酯。

[0057] 优选地,所述热转印粉末涂料还包括0.5~2重量份(例如0.6重量份、0.8重量份、1重量份、1.3重量份、1.5重量份、1.7重量份或1.9重量份等)固化促进剂。

[0058] 优选地,所述固化促进剂选自咪唑、咪唑衍生物、叔胺盐或季铵盐中的任意一种或至少两种的组合。

[0059] 优选地,所述热转印粉末涂料还包括5~30重量份(例如7重量份、9重量份、10重量份、13重量份、15重量份、18重量份、20重量份、23重量份、25重量份、27重量份或29重量份等)颜填料。

[0060] 优选地,所述颜填料为颜料和/或填料。

[0061] 优选地,所述颜料选自钛白粉、氧化铁红、群青、铁黄,酞青蓝或酞青绿中的任意一种或至少两种的组合。

[0062] 优选地,所述填料选自硫酸钡、蜡粉、硅微粉或云母粉中的任意一种或至少两种的组合。

[0063] 优选地,所述热转印粉末涂料还包括0.1~0.5重量份(例如0.2重量份、0.3重量份或0.4重量份等)脱气剂。

[0064] 优选地,所述脱气剂为安息香。

[0065] 优选地,所述热转印粉末涂料还包括0.2~2重量份(例如0.3重量份、0.5重量份、0.8重量份、1重量份、1.3重量份、1.5重量份、1.7重量份或1.9重量份等)润湿分散剂。

[0066] 优选地,所述热转印粉末涂料的粒径为20~80 μm ,例如22 μm 、25 μm 、28 μm 、30 μm 、35 μm 、40 μm 、45 μm 、50 μm 、55 μm 、60 μm 、65 μm 、70 μm 、75 μm 或79 μm 等。

[0067] 优选地,所述热转印粉末涂料包括如下成分:

双酚型环氧树脂	40~60 重量份
酚醛环氧树脂	10~20 重量份
脂肪族环氧树脂	1~10 重量份
羧基聚酯树脂	40~60 重量份
微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物	0.5~5 重量份
表面张力调节剂	0.1~5 重量份
[0068] 纳米填料	0.5~5 重量份
异氰酸酯类固化剂	0.1~10 重量份
固化促进剂	0.5~2 重量份
颜填料	5~30 重量份
脱气剂	0.1~0.5 重量份
润湿分散剂	0.2~2 重量份。

[0069] 另一方面,本发明提供一种如上所述的热转印粉末涂料的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0070] 将各组分混合、破碎,挤出,然后压片并粉碎,得到所述粉末涂料组合物。

[0071] 优选地,所述挤出通过挤出机进行。

[0072] 优选地,所述挤出的温度为80~110 $^{\circ}\text{C}$,例如80 $^{\circ}\text{C}$ 、82 $^{\circ}\text{C}$ 、85 $^{\circ}\text{C}$ 、88 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ 、92 $^{\circ}\text{C}$ 、95 $^{\circ}\text{C}$ 、98 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ 、102 $^{\circ}\text{C}$ 、105 $^{\circ}\text{C}$ 、108 $^{\circ}\text{C}$ 或110 $^{\circ}\text{C}$ 等。

[0073] 优选地,所述粉碎为粉碎至粒径为20~80 μm ,例如22 μm 、25 μm 、28 μm 、30 μm 、35 μm 、40 μm 、45 μm 、50 μm 、55 μm 、60 μm 、65 μm 、70 μm 、75 μm 或79 μm 等。

[0074] 另一方面,本发明提供一种如上所述的热转印粉末涂料在热敏性基材涂装中的应用。

[0075] 本发明提供的热转印粉末涂料可以通过本领域常规的方法进行涂装、固化,并通过热转印得到图案。示例性的,所述热转印粉末采用高压静电方法或流化床法涂装于经过预处理的基材上,通过中波红外炉进行固化成膜,固化功率设置为5~20 kW/m^2 ,固化时间为

3~8min,优选为3~5min。将完成涂装固化的基材通过热转印烫画机进行热转印,制得热转印图案,热转印温度为140~160℃,热转印时间120~140s。

[0076] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0077] 本发明提供的热转印粉末涂料通过组分的设计和各组分在特定比例下的相互配合,使所述热转印粉末涂料可在低温下快速固化成膜,得到的涂膜溶剂擦拭100次无失光变色,表面硬度为3H,附着力达到0级,算术平均粗糙度 R_a 大于6nm,均方根粗糙度 R_q 大于8nm,染料渗透深度大于30 μm 。本发明所述热转印粉末涂料高度适用于木材、玻璃、纸张以及塑料等热敏性基材表面的涂装,固化后涂膜的交联密度高、硬度高,具有优异的耐溶剂性和基材附着力,其表面粗糙度和表面张力适于进行快速、清晰的低温热转印,染料渗透度深、转印效果好。

具体实施方式

[0078] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0079] 制备例

[0080] 表面张力调节剂聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯的制备:

[0081] (1) 在氮气气氛中向反应釜中加入1mol PEG (M_n 为2000g/mol)、1mol丙烯酸和0.01mol对甲苯磺酸,搅拌升温至110℃,在该温度下持温反应3h,得到丙烯酸聚乙二醇酯;

[0082] (2) 向步骤(1)得到的丙烯酸聚乙二醇酯中再加入100mL二甲苯,搅拌加热至回流温度,然后向反应釜中滴加1mol丙烯酸正丁酯和0.3g过氧化苯甲酰的混合物,滴加时间控制为3h;滴加结束后继续在回流温度下搅拌反应4h;冷却,旋蒸除去溶剂,得到所述聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯。

[0083] GPC测试所述聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯的分子量,得到其数均分子量为9200g/mol。

[0084] 实施例1~8

[0085] 一种热转印粉末涂料,具体成分及用量如表1所示,所述成分的单位均为“重量份”。

[0086] 表1

[0087]

	实施							
--	----	----	----	----	----	----	----	----

[0088]

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
双酚 A 型环氧树脂	50	40	60	50	50	50	50	70
酚醛环氧树脂	15	10	20	15	13	15	15	0
脂肪族环氧树脂	5	1	10	5	8	5	5	0
羧基聚酯树脂	50	40	60	50	53	50	50	50
聚四氟乙烯颗粒 A	2.4	0.5	4	2.4	2.4	1.6	2.8	2.4
聚四氟乙烯颗粒 B	0.6	0.1	1	0.8	1.2	1.6	0.4	0.8
聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯	2.5	0.2	5	2.5	2.8	2.5	2.5	2.5
纳米填料	3	0.7	5	3	2.5	3	3	3
异氰酸酯类固化剂	0	0.2	10	5	4	5	5	5
二苯基咪唑啉	0	0.5	2	1	0.8	1	1	1
硫酸钡	0	4	25	15	20	15	15	15
安息香	0	0.1	0.5	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
润湿分散剂	0	0.2	2	1	1.1	1	1	1
氧化铁红	0	0.5	2.5	1	1	1	1	1
铁黄	0	0.5	2.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5

[0089] 其中,双酚A型环氧树脂为安徽美佳的E12(604),环氧当量为830;酚醛环氧树脂的环氧当量为225(Aralaite ECN 9669);脂肪族环氧树脂为脂肪族缩水甘油醚类环氧树脂,环氧当量为330(陶氏DER732);羧基聚酯树脂的酸值为70mg KOH/g(Crylcoat 1501);聚四氟乙烯颗粒A的平均粒径为1 μ m;聚四氟乙烯颗粒B的平均粒径为200nm;聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯为制备例中得到的聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯;纳米填料为八环氧基笼型聚倍半硅氧烷(Hybrid plastics,EP0409);异氰酸酯类固化剂为内封闭型多异氰酸酯(VESTAGON 1321);润湿分散剂为GLP701。

[0090] 制备方法如下:

[0091] 将各组分充分混合、破碎,用挤出机在100 $^{\circ}$ C条件下挤出,压片、冷却、粉碎至粒径

为20~80 μm 、筛分,得到所述热转印粉末涂料。

[0092] 实施例9

[0093] 本实施例与实施例4的区别在于,纳米填料为平均粒径为80nm的氧化铝。

[0094] 对比例1

[0095] 本对比例与实施例4的区别在于,不添加聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯。

[0096] 对比例2

[0097] 本对比例与实施例4的区别在于,不添加聚四氟乙烯颗粒A和聚四氟乙烯颗粒B。

[0098] 对比例3

[0099] 本对比例与实施例4的区别在于,不添加聚四氟乙烯颗粒A和聚四氟乙烯颗粒B,添加3.2重量份的微米级二氧化钛。

[0100] 对比例4

[0101] 本对比例与实施例4的区别在于,不添加聚四氟乙烯颗粒A,聚四氟乙烯颗粒B的添加量为3.2重量份。

[0102] 对比例5

[0103] 本对比例与实施例4的区别在于,不添加聚四氟乙烯颗粒B,聚四氟乙烯颗粒A的添加量为3.2重量份。

[0104] 对比例6

[0105] 本对比例与实施例4的区别在于,聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯的添加量为6重量份。

[0106] 应用例

[0107] 一种热转印粉末涂料的涂层,其制备方法为:

[0108] 采用高压静电法将实施例1~9、对比例1~6中提供的热转印粉末涂料涂布于经过表面清洁处理的基材上,然后置于中波红外炉(瑞典TRIAB)中,设置固化功率为10kW/m²,固化4min后取出,得到涂层。

[0109] 上述基材根据测试项目的不同进行选择,评价涂膜的外观性能(流平性、光泽度)及转印效果可使用木材、玻璃等热敏性基材,评价涂膜的耐溶剂擦拭、附着力、硬度、冲击性、表面粗糙度和染料渗透深度等按照相应测试标准选择基材。

[0110] 涂膜性能测试:

[0111] (1) 涂层表面温度:用红外热像仪实时监测固化过程中涂层的表面温度,温度越高,表明粉末涂料的红外吸收率越高;

[0112] (2) 涂层固化度:涂层固化度为a,未固化粉末涂料完全固化时释放的总热量为 ΔH_0 (J/g),未完全固化时剩余的反应热为 ΔH_R (J/g),其中 ΔH_0 (J/g)、 ΔH_R (J/g)均通过DSC测试获得,固化度 $a = (\Delta H_0 - \Delta H_R) / \Delta H_0$;

[0113] (3) 染料渗透深度:用扫描电子显微镜(JF-6700型)测试涂膜的断面形貌,根据其断面形貌计算得出染料的渗透深度;

[0114] (4) 玻璃化转变温度:采用DSC(TA Q100)测试,在氮气气氛下、温度范围为0~200 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

[0115] (5) 表面粗糙度:用激光共聚焦扫描显微镜(Zeiss 710)测试涂膜的表面形貌,得出其算术平均粗糙度 R_a 和均方根粗糙度 R_q ;

[0116] (6)附着力:按照GB/T 9286-1998的标准测试涂膜的划百格附着力;

[0117] (7)冲击性能:按照GB/T 1732-1993的标准规定进行测试,重锤质量为1000g,测试厚度为25 μm ;

[0118] (8)硬度:按照GB/T 6739-2006标准的规定测试涂膜的铅笔硬度;

[0119] (9)耐溶剂性:按照GB/T 23989-2009标准规定的仪器擦拭法进行测试,擦拭试剂为丁酮,记录擦拭至涂膜表面失光变色的次数;

[0120] (10)接触角:使用接触角测量仪(KRUSS DSA100)测试涂膜表面的接触角,测试水滴接触角,接触角越小,代表涂膜的润湿性越好。

[0121] 按照上述方法测试实施例1~9提供的热转印粉末涂料成膜后的性能,结果如表2所示:

[0122] 表2

[0123]

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9
涂层表面 温度/ $^{\circ}\text{C}$	145	142	141	146	143	146	148	135	137
涂层固化度 /%	99.2	98.9	99.4	99.5	99.2	99.1	99.0	95.4	95.6
染料渗透深 度/ μm	37	35	38	42	40	33	34	36	37
水接触角/ $^{\circ}$	80	78	79	76	76	78	79	75	79
玻璃化转变 温度/ $^{\circ}\text{C}$	76	74	78	81	79	78	77	70	73
表面粗糙度 R_a/nm	7.7	7.5	7.8	8.2	8.0	6.4	6.8	7.7	7.6
表面粗糙度 R_q/nm	9.8	9.4	9.7	10.3	9.9	8.6	8.9	9.5	9.8
附着力	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级

[0124]

冲击性能/cm	50	50	50	50	50	50	50	<50	<50
硬度	3H	2H	2H						
耐溶剂性 /次	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	95	87

[0125] 按照上述方法测试对比例1~6提供的粉末涂料组合物的成膜后的性能,结果如表3所示:

[0126] 表3

[0127]

	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	对比例5	对比例6
涂层表面温度/°C	145	146	144	144	142	145
涂层固化度/%	99.2	99.3	98.8	98.6	98.8	99.1
染料渗透深度/ μm	15	11	13	16	20	37
水接触角/°	89	76	75	78	76	69
玻璃化转变温度/°C	56	63	65	65	64	75
表面粗糙度 R_a /nm	7.2	3.1	3.4	3.1	3.7	7.9
表面粗糙度 R_q /nm	9.4	4.5	5.1	4.7	5.0	9.4
附着力	0级	0级	0级	0级	0级	0级
冲击性能/cm	50	50	50	50	50	<50
硬度	H	H	H	H	2H	2H
耐溶剂性/次	87	>100	>100	>100	>100	91

[0128] 从表2的数据可以得到,本发明提供的热转印粉末涂料可在中波红外炉中固化成膜,红外吸收率高、固化温度低、固化速度快,得到的涂膜具有较高的硬度、韧性、附着力、冲击性能和耐溶剂性,且表面粗糙度大、染料渗透深,能够进行高效、清晰的热转印。相比于实施例4,实施例8中采用单一种类的双酚A型环氧树脂、实施例9中采用普通的纳米氧化铝填料,均会导致涂膜的交联密度降低,从而使涂膜的硬度、耐溶剂性及冲击性能有所下降。若热转印粉末涂料中微米级聚四氟乙烯颗粒和纳米级聚四氟乙烯颗粒超出本发明限定的范围(实施例5与实施例6),则会导致涂膜的表面粗糙度减小、染料渗透深度降低,影响热转印的清晰度以及转印纸的剥离。

[0129] 对比表2及表3的数据可以得到,当粉末涂料组合物中不含有聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯时(对比例1),涂膜的染料渗透深度明显减小,水接触角增大,说明聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯可以显著提高涂膜的表面张力,有助于染料渗透,改善热转印的效果。

[0130] 当热转印粉末涂料中不含有微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物(对比例2)或将微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物用普通的微米级二氧化钛颗粒替换(对比例3)时,涂膜的表面粗糙度和染料渗透深度明显降低,说明本发明中涂膜的热转印效果是微纳米聚四氟乙烯颗粒组合物和表面张力调节剂聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯协同配合的结果,单一加入聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯无法有效提高染料的渗透深度,普通的微米级填料会在润湿分散剂的作用

下均匀分散于涂膜中,不会形成显著的不相容体系,因此微米级二氧化钛和聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯的配合也无法增大涂膜的表面粗糙度和染料渗透深度。

[0131] 当热转印粉末涂料中仅有纳米级聚四氟乙烯颗粒(对比例4)或仅有微米级聚四氟乙烯颗粒(对比例5)时,同样无法获得适宜进行热转印的粗糙度表面。

[0132] 当热转印粉末涂料中聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯的含量超出本发明限定的范围时(对比例6),会导致聚乙二醇接枝聚丙烯酸丁酯由于交联不完全而游离于涂膜的交联网络中,反而使涂膜的硬度、冲击性能和耐溶剂性降低。

[0133] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明提供的热转印粉末涂料及其制备方法和应用,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。